⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A) 昭61-254161

⑤Int`Cl.⁴

識別記号

厅内整理番号

❸公開 昭和61年(1986)11月11日

A 23 L 1/275

7110-4B

会と知 時か01年(1900)11月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

9発明の名称 天然色素の安定化方法

②特 願 昭61-101887

20出 願 昭61(1986)5月1日

⑫発 明 者 ナバグナナ サウンダ アメリカ合衆国コネチカツト州ニユー ミルフォード、グ

リ ヘツテイアラクク ツドヒル ロード 11

1

四発 明 者 ドロシイ ジーン ム

アメリカ合衆国ミネソタ州ブルーミントン, アウト クラ

フェット ブーード 6100

⑪出 願 人 ソシェテ デ プロデ

スイス国プベイ, ピー オー ボックス 353

ユイ ネツスル ソシ エテ アノニム

四代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

最終頁に続く

明 和 1

1. 発明の名称

天然色素の安定化方法

2. 特許請求の範囲

(1) 1個又はそれ以上のカルボキシル基を含む天然又は天然と同一色素の安定化方法において、色素を無機多価カチオンおよび1個又はそれ以上のカルボキシル基を有するハイドロコロイドを水性アルカリ媒体中で組み合せて、安定化色素複合体を得ることを特徴とする、上記方法。

(2) 色素はベタニン、ブルガキサンチン、ビキシン、ノルビキシン、クロセチンおよびこれらの組み合せから成る群から選択する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) カルシウム、マグネシウム、マンガン、 亜鉛、 網、鉄、アルミニウムおよびこれらの組み合せの 水溶性塩から成る群から選択した塩を添加して、 無機多価カチオンを水性媒体中に導入する、 特許 請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

(4) 1個以上のカルボキシル基を有するハイドロ

コロイドはベクチン、ガム、ゼラチン、加エセルロース、これらの誘導体、これらの場およびこれらの組み合せから成る群から選択する、特許請求の範囲第1項から第3項のいずれか1項に記載の方法。

(5) 水性媒体の pHは約7.5~13.5の範囲にある、特許請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の方法。

(6) 水性媒体のpHは約9.5~12.0の範囲にある、特許請求の範囲第5項記載の方法。

(7) 約0.05~6.0重風部の多価カチオンは 媒体中で1重風部の色素と相み合せる、特許請求 の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の 方法。

(B) 約2~400重風部のハイドロコロイドは架体中で1重風部の色素と組み合せる、特許請求の範囲第1項から第7項のいずれか1項に記載の方法。

(9) 安定化色素複合体の形成後、pilを酸性値に調整する、特許請求の範囲第1項から第8項のいず

- 2 -

れか1項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

a

本発明は天然色紫の分野に関する。さらに詳細には、本発明は相当する未処理色紫に比較して酸紫、熱、光および水分に対し改良安定性および改良水溶解性を有する天然色素複合体の製造に関する。

植物又は動物起源由来の色素は古くから各種食品および非・食品奢色適用に対し使用されている。

しかし、これらの天然色素は容易に酸化、熱、 光および水分解を受ける不利に一般に苦しむ。さらにこれらのいくつかの天然色素は非水溶性(カロチノイド)であるか、又は酸性溶液に溶解しない(ビキシン、ノルビキシン)。

天然色素の使用、特に飲料における使用に関する付加的問題は酸性別で水溶性である黄色又は橙色を有する天然色素を入手しえないことである。ある適用では、脂溶性黄色色素を乳化し黄色を得ることは充分に可能である。しかし、飲料のようなある適用では要求される透明度は水溶性色素に

- 3 -

よつてのみ満足することができる。

天然色素のこれらの不利は各種最終用途に対した。着色剤としてその全般的適用性を非常に限定するたびつて各種手段は天然色素の安定性を改良するために示唆された。これらはアスコルビン酸又は抗酸化剤のような色素に対する各種添加物の使用を含んでいる。別法では、酸素、熱、光又は水分の含んでいる。別法では、酸素、熱、光り等く環境を調整する試みがなされた。

これらの方法は色素の安定性改良にいくらかの成功を経験したが、これらの方法のどれ1つとして広い範囲の適用、特に飲料のような食品にこれら天然色素を十分に使用することができるだけの安定性を改良しなかつた。さらにこれらの方法は色素の水不溶解性、特に水性酸性媒体における色素の不溶解性と関連する問題を解決しなかった。

1 個又はそれ以上のカルボキシル基を有する天然色素の安定性および水溶性を改良する方法のあることがわかつた。この方法は上記論臓の実質的にすべての不利を回避する。

- 4 -

これらの安定性および水溶性を改良するために本発明で処理しやすい色素は1種又はそれ以上のカルボキシル基を含む植物又は動物起源由来の天然色素である。さらに色素はアルカリ性条件下でも水溶性であるべきである。

このような色素は、限定されるものではないがビキシン(アンナツトー由来)、ノルビキシン(アンナツトー由来)、ペタニン(ビート 根由来)、プルガキサンチン(ビート根由来)、クロセチン(サフラン由来)などを含む。

通. 例 天 然 - 同 一 色 素 と し て 飲 用 さ れ る 天 然 色 素 の 合 成 的 に 製 造 さ れ た 同 等 物 も 適 用 で き る 。 合 成 的 に 製 造 さ れ た 色 素 は 天 然 由 来 の こ れ ら の 相 対 物 と 構 造 お よ び 性質 の 双 方 で 実 質 的 に 同 ー で あ る。

上記色素のいずれも個個に又は相互に相み合せ て使用することができる。

アンナツトー種子から得たノルビキシン/ビキ

ピート根から得られるペタニンおよびブルガキ・サンチンは多数の方法により得ることができる。 四元はベアトリス・フーツ・カンパニー、シカガスイリノイから商業的に得ることができる。別法ではピート抽出液は周知方法により例えばピートを全体 [ペータ・ブルガリス(Beta vulgaris)] から製造することにより得ることができる。商業的

- 7 -

本発明の複合体形成に必要な第3成分は水分散性 / 水可溶性ポリマー、すなわち少なくとも1個又はそれ以上のカルボキシル 基を有するハイドロコロイドである。一般に約20種最部のハイドロコロイドが乾燥重量基準で色素1種風部について使用される。ハイドロコロイド使用鼠に対する上限留は実際上粘度を考慮することにより大部分は限定される。

適用できるハイドロコロイドは限定されるものではないが、低・メトキシル ベクチン: アクチンのようなペクチン: アカム、キサンタンガム 分解 サカム、クラガカントガム、キサンタンガム 分解 プライガム のようなガム: ゼラチン又は加水ののようなガムではアルギンではカリウムなどのようなアルギネート などのようなアルギネート などのようなアルギネート などのようなアルギネート などのようなアルギネート などのようなアルギネート などのようなアルギネート などのようなアルギネート などのようなアルギネート などのようなアルギネート なども

ハイドロコロイドの塩および誘導体も適する。

又は製造したビート抽出物は直接又はさらに好ましくは色素を部分精製後使用することができる。このような部分精製は破酵、透析、限外は過および当業者に周知の同様の技術により達成することができる。例えばホン エルベらの米国特許第4.027,042号明細書参照。これは精製技術として酸酵を開示する。

- 8 -

当業者は本発明で適用できる付加的ハイドロコロイドを容易に確かめることができる。 1 種又はそれ以上のこれらのハイドロコロイドは同時に使用することができる。

いくつかのハイドロコロイド又はハイドロコロイドとはハイドロコロイドスとはハイに対している。 例えば、アラビアガムは〇. 7重量%のマグネシウムができる。 例えば、アラビアガムは〇. 7重量%のマグネシウムがよび〇. 2重量%のマグネシウムがよび〇. 2重量%のマグネシシ価がある。 従っているを使用する場合、別々に添加さる。

例えばノルビキシンをアラビアガムと組み合せる場合、ノルビキシン:多価カチオン:アラビアガムの最適重量比は1:0.3:20~1: 0.8:80の好ましい範囲にある。他の色素およびハイドロコロイドに対しては任意の特別の組み合せに対する最適適度は使用する特定色素およびハイドロコロイドにより変化する。一般に特別

- 9 -

の成分額度の選択に上記範囲のように広い範囲を 使用することができ、これは満足できる結果を与 える。

色素を安定化するために、色素、ハイドロコロイドおよび多価カチオン源は IIIを 7 . 5 ~ 1 3 . 5 、好ましくは 8 . 5 ~ 1 3 . 0 、もつ とも好ましくは 9 . 5 ~ 1 2 . 0 の範別の 値に 調整した水性媒体に添加する。アルカリ性媒体は色素の溶解を促進し、色素およびハイドロコロイドの双方のカルボキシル基を解離させ、それによるの双方のカルボキシル基を解離させ、それによるで多価カチオンと相互作用させて本発明の 複尺は場

基は所要値にpHを調整するために使用することが

できる。

各種成分は任意の順序で相互に組み合せることができるが、最初に色素を水性媒体に約0.01 ~5.0重量%、好ましくは約0.05~1.0 重量%の量で添加し、水性媒体のPHは色素の添加 前又は後に上記アルカリ性条件に調整することが 望ましい。

- 11 -

換言すれば1分子の多価カチオンはハイドロコロイド分子の1個のカルボキシル基および色紫分子の1個カルボキシル基に結合することが最適である。

しかし、カチオンのあるものは所望する唯1個の色素および1個のハイドロコロイドカティドのおるものは所望する子ドカロのの色素および1個のハイドロコロイドロコロイドロコロイドロコロイドのマトリックスに指集される。

. 安定化色素複合体の形成後、必要ではないが、一般に約1~7、好ましくは約2~6、もつとも 望ましくは約3~3.5のpH範囲の酸性値に水性 媒体のpHを下げることが望ましい。この酸性pHは 水素結合の形成を促進し、処理天然色素の多数の 好ましくは多価カチオン源は次に上記量で添加される。乾燥粉末として又は溶液の部分として窓加することができる。

最後に、上記量のハイドロコロイドは水性媒体に添加される。乾燥粉末として、又は粉末形である場合ハイドロコロイドを分散することが一層困難である限り好ましくは溶液の部分として添加することができる。

望ましくは、各成分が水性媒体に添加された後、 生成混合物は一般に約5~60分、有利には約1 0~40分攪拌する。より永い保持時間は使用することができる。

相互作用が行なわれる温度は本発明方法では臨界的ではない。約5~80℃、好ましくは約20~50℃の範囲の温度、有利には環境温度で行なうことができる。

理論に縛られたくはないが、安定化天然色素複合体は水素結合又は多価カチオン構によるイオン結合により色素とハイドロコロイド物質間に生する架構結合の結果として形成されると信じられる。

- 12 -

安定性に有利である。

色素 / カチオン / ハイドロコロイド 複合体は精製 せずに製造したものを直接着 色物質 として使用することができる。単離は不要である。飲料、チーズなどのような多くの適用において同様に使用することができる。しかし、恐らくは過剰の水は濃縮液又は乾燥粉末組成物を供するために水性媒体から除去される。

- 14 -

合、必須ではないが、マルトデキストリン又は加エトウモロコシ澱粉のようなキャリアを色聚 - ハイドロコロイド複合体混合物に蒸加することが望ましい。噴霧乾燥技術を使用する前に英空蒸溜又は同様の技術を使用することにより混合物から過剰水の大部分を最初に除去することが望ましい。一般に入口約120~200℃および出口70~90℃の噴霧乾燥温度は満足できることがわかつた。

一次

- 15 -

のために示す。例中部および%は重値による。 しかし、これらの例は決して本発明を限定するものとして解釈すべきではない。

例 1

次に生成者色料調製物は30°プリツクスの優終選度まで50℃の温度で英空蒸溜にかけ、液体強縮物を供する。この液体凝縮物を使用して、約2雖6%の色素を含むこの着色料の乾燥粉末調製

〇. 〇〇〇1重量%色素で使用される場合、黄色が付与される。

本発明の安定化色素は乾燥飲料ミツクス、液体飲料生成物のような食品適用、医薬適用、化粧品などを含む多種の用途に使用することができる。本発明の基本的概念を記載したが、次例は例示

- 16 -

物を150℃の入口温度および75℃の出口温度 で液体濃縮物を噴霧乾燥することにより得る。

例 2

髙フラクトース コーン

シラツブ (ブリツクス 42°)17.46 重量%クエン酸0.15 重量%クエン酸カリウム0.05 重量%オレンジ抽出物0.30 重量%ノルビキシン/

アラビアガム粉末 0.04 度量% を有する液体のオレンジフレーパ付与飲料に対し 着色料として使用する。

透明な3、5のpHを有する橙色飲料をこうして得る。

例 3 (比較例)

.例 2 で 製造したもの と同じ飲料を、 例 1 の 未 処理 ノルビキシン食用 若 色料を使用すること だけを除いて 木例で製造する。 各飲料に使用する 色素量

- 17 -

は同一である。例2の飲料および本例の飲料を透明ガラス瓶に熱・充塡し、試料は筌温で暗所に貯蔵する。飲料は分光光度計測定により定時間隔で色調保持に対し監視する。結果は次の通りである:

色保持%

貯蔵時間 (週)

<u>試料 1 4 8 12 16</u> 処理ノルビキシンを

含む飲料 98 97 95 92 92 未処理ノルビキシンを

例 4

- 19 -

1 5 0 °C および出口温度 7 5 °C °C 2 3 ° プリツクスの 濃縮物を噴霧 乾燥することにより 製造する。 ノルビキシン複合体を含む着色料 調製物 は次の 組成:

	礁	糖												9 :	2.7	7 9	重	盘	%	
	ア	ス	⊐	ル	۲	ン	E.							(0.1	2	重	团	%	
	ク	I	ン	談										,	1.6	3 1	重		%	•
	ク	1	ン	酸	ナ	٢	IJ	ゥ	۵			•		. 1	١. ٤	0	重	M	%	
	ォ	V	ン	ジ		フ	V	_	バ					- 1	. 5	0	Ħ	Ø	%	
	笤	色	料	粉	末									() . 1	8	Ħ	酚	%	
を	有	す	る	乾	燥	ソ	フ	٢		۲	IJ	ン	2	Ξ	ッ	ク	ス	ĸ	対	į
智	色	物	質	٤	U	τ	使	用	す	る	a									

O. O74 重量%のノルビキシン色素を含む水性溶液を色素は主としてノルビキシンである商業的に入手できる(ミルズ ラボラトリーズ、インコーポレーテツド)アンナツトー食用箱色料から

色素が主としてノルビキシンである商祭的に入まできる(ミルズ ラポラトリーズ、インコーポレーテツド)アンナットー食用着色料(ブリックス26°、色素濃度2.45%)の822gまかよび水7393gにより0.245重量%ノルビキシン溶液を形成させ水性溶液を製造する。この溶液を233gの水に溶解した塩化カルシラに溶解した470gのアラビアガムを添加する。この混合物は追加の30分攪拌し、次に同は塩酸により3.5に調整する。

- 20 -

製造し、pHは苛性ソーダにより12.〇に調整する。8.〇配(5.9呀ノルビキシン)のこの溶液をクエン酸マグネシウム4水塩の3重量%水性溶液〇.62配に添加し、pHは苛性カリによりて12.〇に調整する。この混合物は環境温度で4〇分攪拌し、次に10.〇配の低・メトキシルペクチン(ハーキュレス、インコーポレーテツドネでを添加する(200%ペクチン)。この混合物は塩酸により3.〇に調整する。

<u>69</u>

- 21 -

物は 4 0 ℃で 3 0 分 攪拌し、 次に pH は 塩酸により3 . 5 に 調整する。 次に生成 着色料 調製物は水により 1 0 0 ㎡の最終容量に稀釈し、次の処方:

 58° ブリツクス
 17.90 重般%

 水
 19.67 重量%

 クエン酸
 0.69 重量%

着色料液体 3.90 重量% を有するハード キャンディに対し食用着色物質

として直接使用する。 すぐれた色調安定性を有する透明、橙色ハード

キヤンディを得る。

例 7

色素は主としてベタニンおよびブルガキサンチンから成る商業的に入手できるピート ジュース 濃縮液と水で4倍まで稀釈する。次に pllは塩酸により 1・0 に調整し、溶液は環境温度で4時間複拌する。次に溶液は苛性カリにより pll 5・0 に調整し、透析管に注ぎ入れ、4回交換の水に対し8

- 23 -

3.5の別を有し、すぐれた色調安定性を有する透明、赤色飲料をこうして得る。

<u>69</u> 8

ノルビキシン色素のO.O74重量%水性溶液を色素が主としてノルビキシンである商業的に入手できるアンナツトー食用 管色料 から製造する。pllは苛性カリにより 9.8に調整する。このノルビキシン溶液の8.O 配試料に、次の2 価金属塩溶液をそれぞれ添加する:

- (b) 1.10 配のアスコルビン酸カルシウムの3 重量% 水性溶液、
- (c) 0.54 配の塩化マグネシウム 6 水塩の 3 重量% 水性溶液、
- (d) 0 . 3 6 ㎡の塩化亜鉛の3 重量%水性溶液。 ノルビキシン/2 価金属塩試料は3 0 分提拌する。次に低-メトキシル ペクチンの2 重量%水性溶液6.0 ㎡を各試料に添加する。各混合物は水の添加により100㎡の容量に調整後、30分

時間透析した。この部分特製ビート ジュースの pliは苛性カリにより8.0に調整する。

〇・〇39重量%の色素を含むこのピート ジュース溶液18・〇 W に、5・〇 W の塩化カルシウム2水塩の3重量%水性溶液を添加する。次にこの混合物は環境温度で2〇分攪拌する。次にアラピアガムの2重量%水性溶液1〇 W を添加する。混合物は水により最終容量100 M に稀釈し、次の組成:

77.15 重量% 蔗舫 12.34 重显% クエン酸カリウム 0.04 重显% クエン酸 0.21 重量% リンゴ酸 0.21 重量% アスコルピン酸 0.04 重量% キイチゴ フレーバ 0.01 重量% 液体着色料 10.00 重量% を有する液体キイチゴ飲料に対し直接食用着色物 質として使用する。

- 24 -

機拌し、nilは塩酸により3.0に調整する。次に各着色料調製物は直接食用着色料として使用し、例2で製造したものと同じ飲料を製造する。

それぞれの飲料調製物の各々は透明、橙色を有し、3.5のpllを有する。

例 9

- 25 -

む限り、2個カチオンの追加の外部源は不必要である。

代理人 浅 村 皓

- 27 -

第1頁の続き

の発明者 エライン レギナ ウ アメリカ合衆国コネチカツト州シャーマン、チェスナット
エドラル ヒル ロード、アールアール2、ピー、オー、ボツクス
480エイ